



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ



рег. No 20/14-496

20 сентября 1999 г.

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского Агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 97121028, поданной в декабре месяце 16 дня 1997 года.

Название изобретения: Дихроичный поляризатор света.

Заявитель (и): МИРОШИН Александр Александрович.

Действительный автор(ы): ВОРОЖЦОВ Георгий Николаевич
МАСАНОВА Наталия Николаевна
АРХИПОВА Светлана Анатольевна
МИРОШИН Александр Александрович

RECEIVED
MAY 31 2002
TC 1700

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение


Г.Ф. Воотриков
Заведующий отделом

Дихроичный поляризатор света

Изобретение относится к оптике, а именно, к дихроичным поляризаторам света (ДПС), основанным на органических солях дихроичных анионных красителей.

Предлагаемые ДПС могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые ДПС могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Поляризаторы света, преобразующие естественный свет в поляризованный, являются одним из необходимых элементов современных устройств отображения информации на жидких кристаллах (ЖК), системах контроля и световой блокировки.

Используемые в настоящее время ДПС представляют собой ориентированную одноосным растяжением полимерную пленку, окрашенную в массе органическими красителями или соединениями иода. В качестве полимера используют в основном поливиниловый спирт (ПВС) [1].

ДПС на основе ПВС, окрашенного иодом, имеют высокие поляризационные характеристики и находят широкое применение в производстве жидкокристаллических индикаторов для экранов, часов, калькуляторов, персональных компьютеров и т.п.

В то же время высокая стоимость и низкая термостойкость ДПС на основе ПВС не позволяют применять их в производстве товаров массового потребления, в частности при изготовлении многослойных стекол и пленок для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры.

Аналогом заявляемого ДПС является ДПС, представляющий собой подложку с нанесенным на нее молекулярно ориентированным слоем дихроичного материала, способного к образованию нематической фазы [2].

Для получения поляризующей свет пленки дихроичный материал наносят в виде истинного раствора на непроницаемую поверхность подложки, которой предварительно придается анизотропия за счет механического натирания с помощью различных материалов (кожа, бумага, ткань и др.). В процессе последующего частичного испарения растворителя раствор дихроичного материала проходит через стадию нематического жидко-

кристаллического состояния, во время которого под влиянием анизотропии поверхности происходит ориентация молекул дихроичного материала. При испарении остаточного растворителя в контролируемых условиях, предотвращающих разориентацию, на поверхности подложки образуется молекулярно-ориентированная поляризующая пленка, состоящая из параллельно расположенных и ориентированных в одном направлении молекул дихроичного вещества, в качестве которого были использованы дихроичные красители [2].

Аналогичного типа ДПС [3] представляет собой поляризующую пластину, которую изготавливают при нанесении раствора некоторых азо-красителей на предварительно натертую поверхность подложки с последующей сушкой.

ДПС [2] или [3] имеют более высокую термостойкость по сравнению с ДПС на основе поливинилового спирта, поскольку молекулярно ориентированная пленка красителя обладает высокой термостабильностью и может быть сформирована на таких стойких материалах как, например стекло.

К числу недостатков ДПС [2] или [3] следует отнести прежде всего недостаточную поляризующую способность и невысокий контраст, а также необходимость предварительной ориентации подложки за счет многократного натирания, реализация которого в промышленном масштабе представляет значительные сложности.

Наиболее близким по технической сущности является ДПС, представляющий собой подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой молекулярно упорядоченного слоя красителей, представляющих собой сульфокислоты или их неорганические соли азо- и полициклических соединений или их смеси, которые способны к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, что позволяет получать на их основе стабильные лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и композиции на их основе [4].

Для изготовления известного ДПС [4] на поверхность подложки наносят ЛЖК красителя при одновременным механическим ориентированием с последующим испарением растворителя. При этом на поверхности подложки образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), способное поляризовать свет.

ДПС [4] обладают наряду с высокой термо- и светостойкостью более высокой поляризационной эффективностью по сравнению с ДПС [2] или [3], поскольку способ ориентации, основанный на механическом упорядочении ЛЖК является более эффективным способом для создания молекулярной упорядоченности красителя,

находящегося в нематическом жидкокристаллическом состоянии, по сравнению с влиянием поверхностной анизотропии.

Основным недостатком ДПС [4] является неоднородность свойств по площади, обусловленная разнотолщинностью ПП, а также наличием зон разориентации и микродефектов. Причиной этого является образование слишком крупных молекулярных комплексов при получении лиотропной жидкокристаллической фазы на основе неорганических солей используемых красителей, что приводит к дальнейшей агрегации с выпадением красителя в осадок. Процесс кристаллизации неорганических солей используемых красителей [4] может усиливаться при введении в ЛЖК композицию различных технологических добавок (ПАВ, ингибиторы и др.). Образующиеся при этом микрокристаллики являются причиной не только разнотолщинности ПП, но и возникновения зон разориентации, что в сочетании с рассеянием света на микрокристаллических дефектах ПП приводит к снижению поляризационной эффективности ДПС.

Задачей настоящего изобретения является создание эффективных бездефектных ДПС на основе однородных поляризующих покрытий (ПП) с разнотолщинностью, не превышающей 5%.

Поставленная задача решается благодаря использованию для изготовления ДПС в качестве пленкообразующей компоненты при формировании ориентированного молекулярно упорядоченного слоя - ПП органических солей дихроичных анионных красителей общей формулы:

{Хромоген}-(XOM⁺)_n, где Хромоген - хромофорная система красителя;

X = CO, SO₂, OSO₂, OPO(O⁺M⁺);

M = RR'NH₂; RR'R''NH; RR'R''R⁺N; RR'R''R⁺P при:

R, R', R'', R⁺ = CH₃, ClC₂H₄, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅CH₂,

замещенный фенил или гетероарил;

YH-(CH₂-CH₂Y)_m-CH₂CH₂, Y = O или NH, m=0-5;

N-алкилпиридиний катион, N-алкилхинолиний катион,

N-алкилимидазолиний катион, N-алкилтиазолиний катион;

n = 1-7

или их смесей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

Таким образом, заявляемый ДПС представляет собой подложку с нанесенным на нее ПП на основе органических солей дихроичных анионных красителей.

ПП представляет собой ориентированный в определенном направлении молекулярно упорядоченный слой красителя, в котором плоскости молекул и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации.

Принцип действия ДПС основан на том, что неполяризованный свет при прохождении через ПП частично поглощается хромофорной системой красителя. При этом через ПП проходит только та часть световых волн, в которых направление колебаний электрической составляющей электромагнитного поля перпендикулярно дипольному моменту оптического перехода (рис. 1).

Необходимо также отметить, что заявляемые ДПС обеспечивают поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области.

Для формирования ПП при изготовлении заявляемых ДПС используют органические соли дихроичных анионных красителей, содержащих в качестве анионной функции такие группы, как карбоксильную, сульфо-, винилсульфоновую или сульфэфирную, фосфоновую. Для получения органических солей красители могут быть выбраны из класса:

- красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, например сульфокислот производных индантрона, сульфокислот производных симметричных дифенилдиимидов и дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилен- и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, прямой желтый светопрочный О [4] и т.п.;
- прямых красителей, например, бензопурпурин 4Б (С.И. 448), С.И. прямой оранжевый 26, С.И. прямой красный 48 или 51, С.И. прямой фиолетовый 88, С.И. прямой синий 19 и др.
- активных красителей (триазиновые, винилсульфоновые или Проционы Т), например, С.И. активный красный 1, С.И. активный желтый 1, С.И. активный синий 4 и др.;
- кислотных красителей, например, различные производные броламиновой кислоты, кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С, (С.И. 61580) кислотный (С.И. 61585) ярко-синий антрахиноновый, кислотный (С.И. 61580) зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный (С.И. 61580) зеленый антрахиноновый Н4Ж, С.И. кислотный красный 138, С.И. кислотный желтый 135, С.И. кислотный красный 87, С.И. кислотный черный 1 и др.
- из ряда сульфокислот полициклических красителей, например, несимметричных фенилимидов и бензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилен- и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, дисульфокислоты производных индиго, тиюиндиго или хианкридона [5] и другие сульфокислоты на основе кубовых красителей и пигментов.

Существенным отличием настоящего изобретения является применение для формирования ПП органических солей дихроичных анионных красителей или их смесей, при нанесении растворов которых на поверхности подложки после высыхания получают бездефектные однородные ПП, разнотолщинность которых не превышает 5%.

Применение органических солей дихроичных анионных красителей для изготовления ДПС позволяют использовать также как и для ДПС [4] типовое оборудование для нанесения различных покрытий, например установки лакокрасочной промышленности, а также полиграфическое оборудование различных типов, включая установки для флексопечати.

С помощью органических солей дихроичных анионных красителей могут быть изготовлены ДПС, представляющее собой подложку с нанесенным на нее ПП, состоящее из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации. То есть направление поляризации может меняться произвольным образом на поверхности подложки, что позволяет получать таким образом поляризационные рисунки с различным направлением поляризации каждого фрагмента.

Для изготовления таких ДПС может быть использован следующий метод: с помощью печати (флексо-, трафаретной, высокой или глубокой) на ПП с однородным направлением вектора поляризации наносят рисунок в виде слоя водонерастворимого лака необходимой формы. После отверждения лака незащищенный слой ПП смывают подходящим растворителем (вода или смесь воды с органическим растворителем). Затем на подложку вновь наносят ПП, которое может отличаться цветом и направлением вектора поляризации от закрепленного лакового слоя ПП. После этого вновь наносят слой лака требуемой формы, который при этом оставляет незащищенным предыдущий рисунок. После отверждения с последующей промывкой растворителем получают поляризационный рисунок, в котором участки отличаются и цветом, и направлением вектора поляризации.

С помощью различных способов многовалковой печати могут быть многоцветные поляризационные рисунки по методу "roll-to-roll".

Использование вместо лака различных клеев позволяет изготавливать ДПС в виде самоклеющихся поляризационных пленок, а также при нанесении слоя клея на ПП в виде рисунка с последующим переносом получать ДПС на любой поверхности, что может быть использовано как при производстве ЖК индикаторов с внешним расположением поляризаторов, так при различных видах защиты товарных знаков или для получения всевозможных цветовых эффектов, например, в рекламе. При изготовлении ДПС по клеевой технологии возможен и метод обратного переноса: нанесение слоя клея необходимой формы

на требуемую поверхность, наложении пленки с нанесенным на нее ПП на клей и отрыв. С поверхности пленки на требуемую поверхность будет удаляться слой ПП, соответствующий только форме клеевого слоя.

Применение органических солей дихроичных анионных красителей позволяет также реализовать технологию послойного нанесения ПП. При этом могут быть получены ДПС, состоящие из нескольких нанесенных друг на друга ПП, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

Последующее ПП того же красителя или другого может быть нанесено непосредственно на предыдущее ПП или на промежуточный слой из прозрачного материала, который может быть либо бесцветным либо окрашенным. При этом направление вектора поляризации следующего ПП может меняться произвольным образом относительно направления осей поляризации предыдущего ПП.

Таким образом могут быть получены ДПС, который между ПП может дополнительно содержать слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.

При вращении плоскости поляризованного света в ДПС может происходить просветление одних участков и окрашивание других (в случае монохромных ДПС, в которых разные участки одного цвета имеют различное направление вектора поляризации). В случае использования разных красителей при вращении плоскости поляризованного света будет происходить либо исчезновение окрашенного в разные цвета рисунка (в случае, когда участки разного цвета имеют одинаковое направление вектора поляризации), либо последовательное исчезновение участков разного цвета, отличающихся направлением вектора поляризации. В случае многослойных ПП и особенно с применением промежуточных прозрачных окрашенных материалов количество вариантов возрастает.

Перечисленные примеры ДПС представляет интерес при создании специальных цветовых эффектов (реклама, шоу-бизнес), для защиты товарных знаков и ценных видов бумаг и т.д.

Для формирования ПП с помощью концентрированных растворов органических солей дихроичных анионных красителей могут быть использованы также методы, применяющиеся для получения полимерных пленок, например, плоскощелевой экструзии, полив и др.

При формировании ПП в качестве дополнительного ориентирующего воздействия могут быть использованы магнитные, электромагнитные и электростатические поля, которые могут применяться в случаях, когда время нанесения не ограничено или для изготовления ДПС

используются разбавленные растворы органических солей дихроичных анионных красителей по методу [2].

Выбор способа нанесения определяется также и типом подложки, в качестве которой может быть твердая плоская, сферическая или цилиндрическая, прозрачная или отражающая поверхность органического или неорганического стекла, силикатного стекла с напыленным полупроводниковым слоем, пластины кремния с напыленным слоем алюминия.

На поверхности подложки перед нанесением ПП может быть сформирован ориентирующий слой по технологии, используемой для нанесения ориентирующих слоев при изготовлении жидкокристаллических ячеек [6].

Таким образом может быть изготовлен ДПС, который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, сформированный как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

Поверхность подложки при формировании ПП дополнительно может быть также модифицирована с помощью различных подслоев, в том числе и оптически активных, например диффузно отражающих, двулучепреломляющих или фазозадерживающих покрытий. Таким образом получают ДПС, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержат диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

При использовании в качестве подложки четвертьволновой двулучепреломляющей пластины или пленки, например из поливинилового спирта или полиэтилентерефталата, и нанесении ПП под углом 45° к основной оптической оси подложки может быть изготовлен циркулярный поляризатор (рис.2, а и b - направление обычного и необычного лучей соответственно, п - направление вектора поляризации ПП).

При формировании ПП с помощью органических солей дихроичных анионных красителей на полимерных пленках (полиэтилентерефталат, поликарбонат, триацетилцеллюлоза, другие прозрачные пленочные материалы) могут быть получены ДПС в виде гибких поляризующих пленок, в том числе самоклеющихся.

При изготовлении заявляемого ДПС на основе органических солей дихроичных анионных красителей могут быть также использованы различные клеи, в том числе поливинилбутираль, для получения разного рода ламинированных структур, например триплексных стекол или многослойных пленок, что представляет интерес для автомобильной промышленности и архитектуры.

Для изготовления ДПС применяют водные или водно-органические растворы дихроичных анионных красителей, которые могут быть приготовлены либо постепенным увеличением концентрации разбавленных растворов красителя (например, с помощью испарения или мембранной ультрафильтрации), либо путем растворения сухого красителя в соответствующем растворителе (вода, смесь воды со спиртами, биполярными апротонными растворителями типа ДМФА или ДМСО, целлозольвами, этилацетатом и другими смешивающимися с водой растворителями) до необходимой концентрации.

В зависимости от способа формирования ПП используют растворы красителей с концентрацией 1-30%.

При использовании способа [2] на предварительно натертую в требуемом направлении поверхность подложки целесообразно наносить более разбавленные растворы, тогда как при формировании ПП без предварительного натирания подложки с помощью механического ориентирования по методу [4] используют более концентрированные растворы красителей, в том числе образующие стабильную лиотропную жидкокристаллическую фазу.

Также как и в случае неорганических солей [4] механическое упорядочение стабильных ЛЖК композиций на основе органических солей дихроичных анионных красителей может быть осуществлено под действием сил, вызывающих деформацию натяжения на мениске, образуемом при расклинивающем отрыве одной поверхности от другой, между которыми распределен слой ЛЖК, или при наложении сдвигового усилия что может быть осуществлено одновременно с нанесением ЛЖК на поверхность подложки.

Ориентирование ЛЖК на поверхности подложки под действием сдвигового усилия может осуществляться при нанесении ЛЖК с помощью фильеры или ракеля, последний может быть ножевого или цилиндрического типа.

Растворы органических солей дихроичных анионных красителей дополнительно могут содержать помимо смешивающихся с водой органических растворителей анионные и неионногенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), связующие и пленкообразующие реагенты, в качестве которых могут быть использованы поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и ее эфиры, полиакриламид, полиэтиленоксид и полиэтиленгликоли, полипропиленгликоль и их сополимеры, этиловый и оксипропиловый эфиры целлюлозы, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и т.п.

Кроме того, для повышения устойчивости растворы органических солей дихроичных анионных красителей могут содержать гидротропные добавки из ряда амидов, например диметилформамид, алкиламиды фосфорной кислоты, мочевины и ее N-замещенные

производные, N-алкилпирролидон, дициандиамид, а также их смеси и смеси амидов с гликолями.

Высокая растворимость в водно-органических смесях с высоким содержанием органического растворителя позволяет зачастую исключить применение ПАВ, поскольку композиции для формирования ПП обладают высокой смачиваемостью гидрофобных поверхностей. Кроме того высокая растворимость красителей позволяет использовать для формирования ПП более концентрированные растворы, что позволяет изготавливать оптически плотные ДПС с высокой поляризационной эффективностью.

Органические соли дихроичных анионных красителей могут быть также использованы для формирования ПП и в композиции с неорганическими солями дихроичных анионных красителей типа ($M=H, Na, Li, K, NH_4$).

Для получения органических солей дихроичных анионных красителей могут быть использованы несколько методов.

Один из способов заключается в нейтрализации разбавленных растворов соответствующих карбоновых, фосфоновых или сульфокислот красителей с помощью оснований, в качестве которых могут быть использованы вторичные, третичные, гетероциклические алифатические и ароматические амины, гидроокиси тетразамещенных катионов аммония оксиэтилированные производные ди- и триэтанолламинов, полиэтиленполиамины. Используемые кислоты красителей предварительно очищают от минеральных солей, например промывают с помощью соляной кислоты с последующей сушкой при 100°C.

Другой метод получения заключается в нагревании растворов аммонийных солей дихроичных анионных красителей с основаниями при температуре выше 60°C, при которой выделяющийся аммиак улетает и образуется соответствующая органическая соль. Могут быть также использованы обычные реакции обмена катионов с использованием ионнообменных смол или мембранной технологии.

Как видно из приведенной таблицы заявляемые ДПС на основе органических солей дихроичных анионных красителей обладают однородными свойствами по площади, одним из критериев которых является разнотолщинность ПП, которая не превышает 5%, тогда как неорганические соли указанных красителей имеют разнотолщинность до 20%.

Характеристики дихроичных поляризаторов света

| No | Краситель | M | n | Разнотол- щинность, % |
|-----|--|---|-------------|---------------------------------|
| 1. | Прямой желтый светопрочный O | $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ NH_4^* | 7 7 | 5 15 |
| 2. | Смесь дисульфокислот дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8- тетракарбоновой кислоты | N-метилпиридиний NH_4^* | 2 2 | 5 18 (сильное рассеяние) |
| 3. | 3-хлориндантрон- 4,4'-дисульфокислота | $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ NH_4^* | 2 2 | 3 10 |
| 4. | Кислотный ярко- красный антрахиноновый H8C | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ NH_4^* | 2 2 | 5 15 (рассеивает свет) |
| 5. | C.I. прямой красный 48 | N-этилимидазолиний Na^* | 2 2 | 5 15 |
| 6. | C.I. активный желтый 1 | N-метилтиазолиний Na^* | 2 2 | 5 15 |
| 7. | C.I. кислотный желтый 1 | $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ NH_4^* | 1 1 | 5 15 |
| 8. | C.I. прямой синий 19 | $[\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}_2$ NH_4^* | 2 2 | 5 15 |
| 9. | Смесь дисульфокислот дибензимидазолов периллен-3,4,9,10- тетракарбоновой кислоты | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{P}$ NH_4^* | 2 2 | 5 10 |
| 10. | C.I. прямой фиолетовый 88 | $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}$ NH_4^* | 2 2 | 5 15 |
| 11. | Кислотный ярко-синий антрахиноновый | N-этилхинолиний NH_4^* | 2 2 | 5 15 |
| 12. | C.I. прямой фиолетовый 56 | $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ Na^* | 2 2 | 5 20 |
| 13. | C.I. активный синий 4 | N-этилтиазолиний Na^* | 2 2 | 5 18 |
| 14. | C.I. прямой желтый 73 | $[\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}_2$ NH_4^* | 4 4 | 5 15 |
| 15. | Дисульфокислота диметилхинакридона | $(\text{C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_3)\text{P}$ NH_4^* | 2 2 | 5 10 |
| 16. | Дисульфокислота тиоиндиго | $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ NH_4^* | 2 2 - | 5 15 |

| No | Краситель | M | n | Разнотол- щинность, % |
|-----|--|---|--------|-----------------------------|
| 17. | Смесь дисульфокислот дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8- тетракарбоновой кислоты + 3-хлориндантрон- 4,4'-дисульфокислота | $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ NH_4^* | - | 5 15 |
| 18. | Смесь дисульфокислот дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8- тетракарбоновой кислоты + 3-хлориндантрон- 4,4'-дисульфокислота + Смесь дисульфокислот дибензимидазолов перилеи-3,4,9,10- тетракарбоновой кислоты | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{CH}_3)_3\text{P}$ NH_4^* | - - | 5 18 |

* Прототип

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Дихроичный поляризатор света, включающий подложку и нанесенное на нее поляризующее покрытие, отличающееся тем, что содержит одно или несколько поляризующих покрытий, представляющих собой ориентированные молекулярно упорядоченные слои органических солей дихроичных анионных красителей общей формулы {Хромоген}-(XOM⁺)_n, где Хромоген - хромофорная система красителя;

$X = CO, SO_2, OSO_2, OPO(OM^+);$

$M = RR'NH_2; RR'R''NH; RR'R''R^+N; RR'R''R^+P$ при:

$R, R', R'', R^+ = CH_3, ClC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2,$

замещенный фенил или гетероарил;

$YH-(CH_2-CH_2Y)_m-CH_2CH_2, Y = O$ или $NH, m=0-5;$

N-алкилпиридиний катион, N-алкилхинолиний катион,

N-алкилимидазолиний катион, N-алкилтиазолиний катион;

$n = 1-7$

или их смесей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

2. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

3. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что дихроичный анионный краситель выбран из класса прямых красителей.

4. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что дихроичный анионный краситель выбран из класса активных красителей.

5. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что дихроичный анионный краситель выбран из класса кислотных красителей.

6. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что дихроичный анионный краситель выбран из ряда сульфокислот полициклических красителей.

7. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

8. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что содержит несколько нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и

направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации ПП могут не совпадать.

9. Дихроичный поляризатор света согласно п.8, отличающийся тем, что между ПП дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.

10. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

11. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

12. Дихроичный поляризатор света согласно п.1, отличающийся тем, что в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Источники информации, принятые во внимание при составлении заявки:

1. Пат. США 5,007,942, кл. G 02 В 5/30, опубл. 1991
2. Пат. США 2,544,659; кл. 350-148, опубл. 11 марта 1951 г.
3. Пат. Японии 1-183602 (А), кл. G 02 В 5/30, G 02 В 1/08, опубл. 21 июля 1989 г.
4. Заявка РСТ WO 94/28073, кл. С 09В 31/147, опубл. 8 декабря 1994 г. - прототип
5. Заявка на патент РФ 95117403, кл. G 02 В 5/30; БИ 26 (1997), с. 239.
6. J.Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

Дихроичный поляризатор света

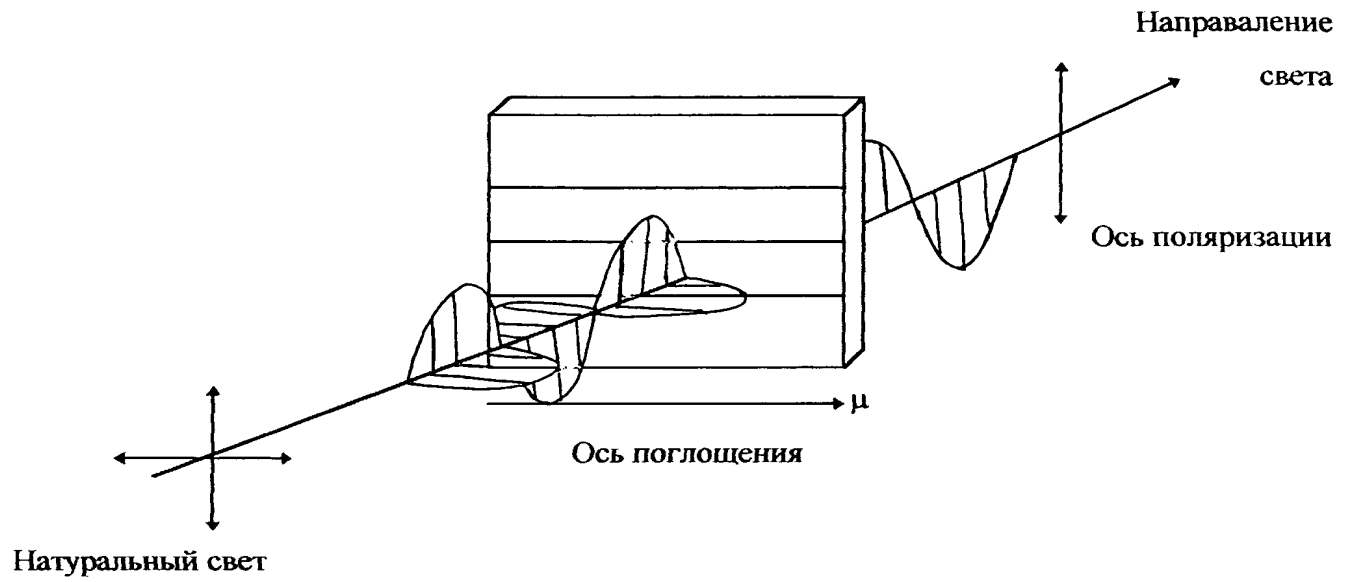


Рис. 1. Функция поляризатора света

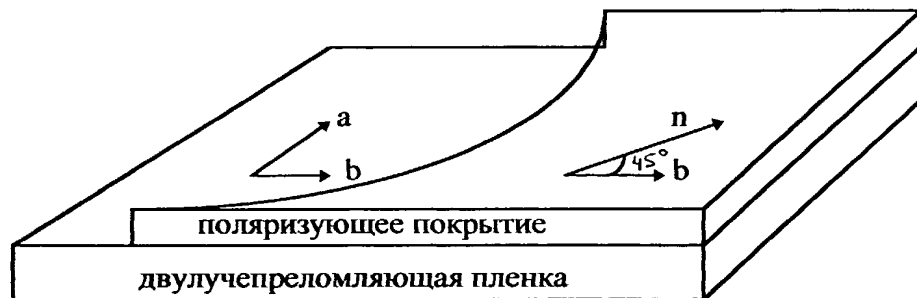


Рис. 2

Борожцов Г.Н.
Масанова Н.Н.
Архипова С.А.
Мирошин А.А.

РЕФЕРАТ

Дихроичный поляризатор света

Изобретение относится к оптике, а именно, к дихроичным поляризаторам света (ДПС), основанным на органических солях дихроичных анионных красителей.

Предлагаемые ДПС могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые ДПС могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Задачей настоящего изобретения является создание эффективных бездефектных ДПС на основе однородных поляризующих покрытий (ПП) с разнотолщинностью, не превышающей 5%. Существенным отличием настоящего изобретения является применение для формирования ПП органических солей дихроичных анионных красителей или их смесей, при нанесении растворов которых на поверхности подложки после высыхания получают бездефектные однородные ПП, разнотолщинность которых не превышает 5%.

Заявляемые ДПС представляют собой подложку с нанесенным ориентированным молекулярно упорядоченным слоем органических солей дихроичных анионных красителей общей формулы

$\{\text{Хромоген}\}-(\text{ХОМ}^+)_{\text{n}}$, где Хромоген - хромофорная система красителя;

$\text{X} = \text{CO}, \text{SO}_2, \text{OSO}_2, \text{OPO}(\text{ОМ}^+)$;

$\text{M} = \text{RR}'\text{NH}_2; \text{RR}'\text{R}''\text{NH}; \text{RR}'\text{R}''\text{R}^\wedge\text{N}; \text{RR}'\text{R}''\text{R}^\wedge\text{P}$ при:

$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}^\wedge = \text{CH}_3, \text{ClC}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2,$

замещенный фенил или гетероарил;

$\text{YH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Y})_{\text{m}}-\text{CH}_2\text{CH}_2, \text{Y} = \text{O}$ или $\text{NH}, \text{m}=0-5$;

N-алкилпиридиний катион, N-алкилхинолиний катион,

N-алкилимидазолиний катион, N-алкилтиазолиний катион;

$\text{n} = 1-7$

или их смесей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

Дихроичный анионный краситель может быть выбран из ряда:

- красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы;
- прямых, активных, кислотных красителей;

- сульфокислот полициклических красителей.

ПП может состоять из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

ДПС может содержать несколько нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации ПП могут не совпадать.

ДПС дополнительно может содержать между подложкой и поляризующим покрытием ориентирующий слой, который может быть сформирован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

ДПС может дополнительно содержать между подложкой и поляризующим покрытием диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

ДПС в качестве подложки может содержать двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

117

RUSSIAN AGENCY FOR PATENTS AND TRADEMARKS
(ROSPATENT)
FEDERAL INSTITUTE FOR INDUSTRIAL PROPERTY

Reg. No. 20/14-496

September 20, 1999

THIS IS TO CERTIFY

By Federal Institute for Industrial Property of Russian Agency for Patents and Trademarks that the materials appended hereto are the exact reproduction of the original specification, claims and drawings (if any) of Application No. 97121028 for patent on invention as filed on the 16th day of December, 1997.

Title of the invention: A dichroic light polarizer

Applicant(s): MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

Actual author(s): VOROZHTSOV Gherghiy Nikolayevich
MASANOVA Nataliya Nikolayevna
ARKHIPOVA Svetlana Anatol'yevna
MIROSHIN Alexandr Alexandrovich

Authorized signer of the copy of
application for patent on invention

/signature/

G.F. Vostrikov

Head of Division

AN DICHROIC LIGHT POLARIZER

The invention relates to optics, particularly, to dichroic light polarizers (DLP), based on organic salts of dichroic anionic dyes.

The proposed DLP can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. Further, the claimed DLPs can be used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

Light polarizers that convert the natural light into the polarized one are one of the necessary elements of the up-to-date liquid-crystal (LC) devices for displaying information, control systems and light-operated locking.

The presently used polarizers are represented by a polymer film, oriented by uniaxial extension, dyed in mass by organic dyes or iodine compounds. As a polymer, polyvinyl alcohol (PVA) [1] is mainly used.

PVA-based DLPs, dyed with iodine, have high polarizing characteristics and are extensively used in manufacture of liquid-crystal indicators for screens, watches, calculators, personal computers, etc.

However, an high cost and a low thermal resistance of the PVA-based DLP do not allow to use them in manufacture of consumer goods, in particular in manufacture of multi-layer glass and films for automotive industry, construction and architecture.

The analog of the claimed DLP is an DLP representing a substrate, whereon applied is a molecularly-oriented layer of a dichroic material capable of forming a nematic phase [2].

To produce a light-polarizing film, a dichroic material is applied in the form of a true solution on the substrate impermeable surface, which surface has been preliminarily provided with anisotropy by a mechanical rubbing using various materials (leather, paper, fabric, etc.). In the course of the subsequent partial evaporation of a solvent, a dichroic material solution undergoes the nematic liquid-crystal state stage, in which state, under the action of the surface anisotropy, orientation of molecules of a dichroic material takes place. After evaporation of the residual solvent under the controlled conditions, that prevent disruption of the orientation, a molecularly-oriented polarizing film is formed

upon the substrate surface and consists of arranged in parallel and oriented in single direction molecules of a dichroic substance, as which the dichroic dyes [2] were used.

A DLP of the similar type [3] is a polarizing plate manufactured by applying a solution of some azo-dyes upon a preliminarily rubbed surface of a substrate, with subsequent drying.

DLPs [2] or [3] have an higher thermal resistance as compared with the DLP based on PVA, because a dye's molecularly-oriented film exhibits an high thermal stability and can be formed on such highly-resistant materials, as glass.

The following should be mentioned in the first place as disadvantages of DLP [2] and [3]: an insufficient polarizing capability and a low contrast, as well as the necessity of the preliminary orientation of a substrate by repeated rubbing that is rather difficult to realize in production quantities.

In terms of the technical essence, the most pertinent prior art is an DLP consisting of a substrate whereon applied is a thin film of a molecularly-arranged layer of dyes, being sulfonic acids or their non-organic salts of azo- and polycyclic compounds, or their mixtures, that are capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, which allows to produce, on their basis, stable lyotropic liquid crystals (LLC) and compositions based thereon [4].

For manufacture of the known DLP [4]: LLC of a dye is applied on the substrate surface, with simultaneous mechanical orienting with subsequent evaporation of a solvent. Thereby on the substrate surface formed is a thin film of a molecularly-arranged layer of a dye - a polarizing coating (PC) capable of polarizing the light.

In addition to an high thermal and light resistance, DLP [4] has an higher polarizing efficiency as compared with DLP [2] and [3], because the orientation method based on the mechanical arranging of LLC is a more efficient method for producing a molecular arrangement of a dye being in the nematic liquid-crystal state, as compared with influence of the surface anisotropy.

The main disadvantage of DLP [4] is the heterogeneity of its properties across the area caused by different thickness of a PC, as well as the presence of the orientation-disruption zones and microdefects. The cause is formation of too large molecular complexes in time of production of the lyotropic liquid-crystal phase on the basis of non-organic salts of the used dyes, which results in further aggregation whereby a dye

precipitates. The process of crystallization of non-organic salts of the used dyes [4] can be enhanced when various technological additives are introduced into the LLC-composition (surfactants, inhibitors, etc.). Microcrystals that form as the result of said introduction are the cause of not only the thickness variance of a PC, but also that of occurrence of the orientation-disruption zones, which in combination with dispersion of light over microcrystal defects of a PC results in a reduced polarising efficiency of a DLP.

The goal of the invention is to provide an highly-efficient defectless DLPs basing on homogenous polarizing coatings (PC) having the thickness variance not over 5%.

The set goal is to be attained by using organic salts of dichroic anionic dyes of the following general formula in manufacture of a DLP as one film-forming component in formation of an oriented molecularly-arranged layer of a PC.

{**Chromogene**} - $(\text{XO}^-\text{M}^+)_n$, where Chromogene is a dye chromophore system;

$\text{X} = \text{CO}, \text{SO}_2, \text{OSO}_2, \text{OPO}(\text{O}^-\text{M}^+)$;

$\text{M} = \text{RR}'\text{NH}_2; \text{RR}'\text{R}''\text{NH}; \text{RR}'\text{R}''\text{R}^\wedge\text{N}; \text{RR}'\text{R}''\text{R}^\wedge\text{P}$, when

$\text{R}, \text{R}', \text{R}'', \text{R}^\wedge = \text{CH}_3, \text{ClC}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$,
substituted phenyl or heteroaryl;

$\text{YH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Y})_m-\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{Y} = \text{O}$, or NH , $m=0-5$;

N-alkylpyridinium cation, N-alkyquinolinium cation, N-alkylimidazolinium cation, N-alkylthiazolinium cation;

$n = 1-7$;

or their mixtures capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.

Thus, the claimed DLP is a substrate, whereon applied is a PC based on organic salts of dichroic anionic dyes.

A PC is an oriented in a certain direction molecularly-arranged layer of a dye, wherein planes of molecules and, lying therein, dipole moments of the optical transition are uniformly oriented with respect to the direction determined either by the surface anisotropy, or the mechanical orientation direction.

The operation principle of the claimed DLP is based on that the non-polarized light, while passing through the PC is partially absorbed by the dye chromophoric system. Thereby, only that portion of the light waves passes through the PC, in which portion the oscillation direction of the electric component of electromagnetic field is perpendicular to the dipole moment of the optical transition (Fig. 1).

It should be also noted that the claimed DLPs provide polarization not only in the visible portion of the spectrum, but also in the UF-range and the near IR-range as well.

For forming a PC in manufacture of the claimed DLP, used are organic salts of dichroic anionic dyes comprising, as the anionic function, the following groups: carboxylic, sulfo- vinylsulfonic, or sulfoetheric, phosphonic groups. For preparing the organic salts, the dyes can be selected of the following classes:

- dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase, e.g. sulfo-acids of derivatives of indanthrone, ~~sulfonic acids of derivatives indanthrone~~, sulfonic acids of derivatives of symmetric diphenyldiimides and dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and anthathrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, direct yellow lightfast O [4], etc;
- direct dyes, e.g. benzopurpurene 4B (C.I. 448), C.I. direct orange 26, C.I. direct red 48 or 51, C.I. direct violet 88, C.I. direct blue 19, etc.;
- active dyes (triazinic, vinylsulfonic or Protions T), for example, C.I. active red 1, C.I. active yellow 1, C.I. active blue 4, etc.;
- acid dyes, for example various derivatives of bromaminic acid, acid bright-red anthraquinonic N8S, bright-blue anthraquinonic (C.I. 61585), acid green anthraquinonic N2S (C.I. 615890), acid bright-green anthraquinonic N4Zh, C.I. acid red 138, C.I. acid yellow 135, C.I., acid red 87, C.I., acid black 1, etc.
- of the series of sulfonic acids of polycyclic dyes, e.g. asymmetric phenylimides and benzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-, perilene- and anthathrone-3,4,9,10-tetracarboxylic acids, disulfonic acid of derivatives of indigo, thioindigo or chinacrydone and other sulfo-acids based on the vat dyes and pigments.

The distinguishing feature of the invention is the use, for forming a PC, of organic salts of dichroic anionic dyes, or their mixtures; and after application of solutions of said salts produced are defectless homogeneous PCs, whose thickness variance does not exceed 5%.

The use of organic salts of dichroic anionic dyes for manufacture of a PC allows, as for the known polarizer [4], to use a standard equipment for applying different coatings, e.g. installations used in paint- and varnish-producing industry, as well as printing equipment of various types, including the flexography units.

Using organic salts of dichroic anionic dyes, DLPs being a substrate whereon applied is a PC consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction, can be manufactured. *Id est*, the polarization direction can vary arbitrarily on the substrate surface, which allows to produce in this way the polarizing patterns having different direction of each fragment.

For preparing such DLPs the following technique can be used: by printing (flexography, letterpress printing or gravure printing) on a PC having the identical polarization vector direction, applied is a pattern in the form of a layer of a water-insoluble varnish of the required shape. After the varnish has been solidified, the unprotected layer of the PC is washed by a suitable solvent (water, or a mix of water and an organic solvent). Then a PC is applied on the substrate once again, which PC can differ in the colour and the polarization vector direction from the fixed PC varnish layer. After that a varnish layer of the required shape is applied once again, which layer leaves the previous pattern unprotected. After solidification with subsequent washing by a solvent, a polarizing pattern is produced, where the areas differ both in the colour and the polarization vector direction.

Using different methods of the multi-roll printing technique, multi-colour polarizing patterns according to the «roll-to-roll» method can be provided.

Use of different glues instead of a varnish allows to manufacture, on any surface, a DLP in the form of self-gluing polarizing films, and also it can be manufactured by applying a glue layer on a PC in the form of a pattern, with subsequent transfer; this technique can be used both in manufacture of LC indicators with the external disposition of polarizers, and for different kinds of protection of trade marks, or for the purpose to provide diverse colour effects, e.g. in advertising. In manufacture of an DLP according to the glue technique, a technique of the reverse transfer is also possible: application of a glue layer of the necessary shape upon the required surface, positioning of a film, having a PC applied thereon, upon a glue, and tearing-off. A PC layer corresponding only to the glue layer shape will be removed from the film surface on the required surface.

Use of organic salts of dichroic anionic dyes also allows to realize the layer-by-layer technique of application of a PC. Thereby it is possible to produce DLPs consisting of several applied one upon the another PCs, each consisting of several fragments of an unspecified shape, that may differ in the colour and the polarization vector direction.

A subsequent PC of the same dye or another dye can be applied immediately on the preceding PC, or on the intermediate layer of a transparent material, which material can be either colourless, or dyed one. Thereby the polarization vector direction of next PC can change arbitrarily with respect to direction of polarization axes of the preceding PC.

Thus, an DLP, which between PCs can further comprise layers of transparent colourless or dyed materials, can be provided.

When the polarized light plane is rotated in a DLP, brightening of some areas and dying of other areas (in case of monochromatic DLPs, wherein different areas of one colour have different directions of the polarization vector) can occur. In case of the use of different dyes, when the polarized light plane is rotated, there will occur either vanishing of a pattern dyed in different colours (in the case when areas of different colours have the identical polarization vector direction), or the sequential vanishing of areas of different colours, differing in terms of the polarization vector direction. In case of the multi-layer PCs, particularly when intermediate transparent dyed materials are used, the number of possible versions will increase.

The above-cited examples of DLPs are of an interest as regards creation of special colour effects (advertising, show-business), and for protection of trade marks and securities, etc.

For formation of PCs using concentrated solutions of organic salts of dichroic anionic dyes, the techniques used for producing polymer films also can be used, for example: sheet-die extrusion, casting, etc.

In formation of a PC, the magnetic, electromagnetic and electrostatic fields can be used as an additional orienting action, which fields can be used in the cases when the time of application is not limited, or for manufacture of a dichroic light polarizer used are diluted solutions of organic salts of dichroic anionic dyes according to technique [2].

Selection of the application method is also determined by the substrate type, which can be a hard flat, spherical or cylindrical, transparent or reflecting surface of an organic or non-organic glass, silicate glass having a deposited thereon semiconductor layer, silicon plates with a deposited aluminium layer.

Prior to application of a PC, an orienting layer can be formed according to the technique used for applying the orienting layers in manufacture of liquid-crystal cells [6].

Thus, an DLP that, between the substrate and polarizing coating, additionally comprises an orienting layer formed of both non-organic materials, and on the basis of various polymers, can be produced.

The substrate surface in forming a PC can be additionally modified using different sublayers, including the optically active sublayers, for example the diffuse-reflection, birefringent or phase-deterring coatings. Thus produced is an DLP characterised in that between the substrate and the polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer, which can also serve as a conductive layer.

When as the substrate, used is a quarter-wave plate or film, e.g. made of polyvinyl alcohol or polyethylene terephthalate, and when a PC is applied at angle of 45° with respect the main optical axis of the substrate, a circular polarizer can be produced (Fig.2, a and b is the direction of the extraordinary and ordinary rays, respectively, n is the PC polarization vector direction).

In forming PCs using organic salts of dichroic anionic dyes, DLPs in the form of flexible polarizing plates, including the self-gluing ones can be produced on polymer films (polyethylene terephthalate, polycarbonate, triacetylcellulose, other transparent film-shaped materials).

For manufacture of the claimed DLP on the basis of organic salts of dichroic anionic dyes, also diverse glues, including polyvinyl butyral, can be used for the purpose to obtain various kinds of laminated structures, e.g. triplex glass and multi-layer films, which is of an interest for automotive industry and architecture.

For manufacture of the claimed DLP the following can be used: aqueous, aqueous-organic solutions of dichroic anionic dyes that can be prepared either by gradual increase of concentration of diluted solutions of the dye (e.g. using evaporation or membrane filtration), or by solving a dry dye in a suitable solvent (water, a mixture of water and alcohols, bipolar aprotic solvents of DMF or DMSO type, cellosolves, ethyl acetate and other water-miscible solvents) to achieve a required concentration.

Depending on a method employed to form a PC, used are dye solvents having concentration 1 - 30%.

When method [2] is used, it is preferable that on the substrate surface, preliminarily rubbed in a desired direction, more diluted solutions will be applied, while when a PC is formed without preliminarily rubbing of the substrate using the mechanical orienting

according to technique [4], used are more concentrated dye solutions, including those that form the stable lyotropic liquid-crystal phase.

Similarly to the case of non-organic salts [4], the mechanical arrangement of stable LLC-compositions based on organic salts of dichroic anionic dyes can be carried out under the action of the forces causing a tension strain on meniscus which is formed in time of the wedging-out tear-off of one surface from the other one, between which disposed is a LLC-layer, or in time of application of a shearing force, which can be done simultaneously with application of a LLC on the substrate surface.

Orienting of a LLC on the substrate surface under the action of a shearing force can be implemented when a LLC is applied using a die or doctor blade, the latter can be of the knife- or cylindrical-type.

Solutions of organic salts of dichroic anionic dyes further can comprise, besides water-miscible organic solvents, the anionic and non-ionogenic surfactants, binding and film-forming reagents, and as such the following can be used: polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid and its esters, polyacrylamide, polyethylene oxide and polyethylene glycols, polypropylene glycol and their co-polymers, ethyl and oxypropyl esters of cellulose, sodium salt of carboxymethyl cellulose, etc.

Further, to improve stability, solutions of organic salts of dichroic anionic dyes can comprise hydrotropic additives of the amide series, for example: dimethylformamide, alkyl amides of phosphoric acid, urea and its N-substituted derivatives, N-alkylpyrrolidone, dicyandiamide, as well as their mixtures, and mixtures of amides and glycols.

An high solubility in the aqueous-organic mixtures having an high content of an organic solvent often allows to avoid the use of surfactants, for the compositions used to form a PC have an high wettability of the hydrophobic surfaces. Further, an high solubility of dyes allows to form, for formation of a PC, more concentrated solutions, which allows to produce optically dense DPLs having an high polarizing efficiency.

Organic salts of dichroic anionic dyes can be also used for forming a PC in composition with non-organic dichroic anionic dyes of the ($M=H, Na, Li, K, NH_4$) type.

To prepare organic salts of dichroic anionic dyes, a number of techniques can be utilized.

One of them consists in the neutralization of diluted solutions of suitable carbonic, phosphonic dyes, or sulfonic acid of dyes using bases, and as such bases the following can

be used: secondary, tertiary, heterocyclic aliphatic or aromatic amines, hydroxides of tetra-substituted ammonium cations, oxy-ethylated derivatives of di-, and triethanol amines, polyethylene amines. Acids of the dyes to be used are preliminarily purified to remove mineral salts; for example, they are washed by hydrochloric acid, with subsequent drying at 100°C.

Another technique consists in heating of solutions of ammonium salts of dichroic anionic dyes having bases at the temperature over 60°C, at which temperature the released ammonia volatilizes, and a desired organic salt is formed. Ordinary reactions of cation exchange using ion-exchanging resins or the membrane technique can also be used.

As seen in the following Table, the claimed DLPs based on organic salts of dichroic anionic dyes have homogeneous properties across the area, of which of the criteria is the thickness variance of a PC that does not exceed 5%, while the non-organic salts of said dyes vary in thickness to 20%.

TABLE

Characteristics of dichroic light polarizers

| No. | Dye | M | n | Thickness variance, % |
|-----|--|---|---|-----------------------------|
| 1 | Direct yellow, lightfast O | $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ HN_4^* | 7 | 5 |
| | | | 7 | 15 |
| 2 | Mixture of disulfo-acids of dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid | N-methylpyridinium NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 18 (significant scattering) |
| 3 | 3-chlorindanthrone-4,4'-disulfo-acid | $(\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}$ NH_4^* | 2 | 3 |
| | | | 2 | 10 |
| 4 | Acid bright-red anthraquinonic N8S | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 (scatters light) |
| 5 | C.I. direct red 48 | N-ethylamidazolinium Na^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |
| 6 | C.I. active yellow 1 | N-methylthiazolinium Na^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |
| 7 | C.I. acid yellow 1 | $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3$ NH_4^* | 1 | 5 |
| | | | 1 | 15 |
| 8 | C.I. direct blue 19 | $[\text{OH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NH}_2$ NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |

| | | | | |
|----|---|---|---|----|
| 9 | Mixture of sulfoacids of dibenzimidazoles of perilene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid | $C_6H_5CH_2(CH_3)_3P$ NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 10 |
| 10 | C.I. direct violet 88 | $CH_3(C_3H_7)NH$ NH_4 | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |
| 11 | Acid bright blue anthraquinonic | N-ethylchinolinium NH_4 | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |
| 12 | C.I. direct violet 56 | $C_6H_5(CH_3)NH_2$ Na^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 20 |
| 13 | C.I. active blue 4 | N-ethylthiazolinium Na^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 18 |
| 14 | C.I. direct yellow 73 | $[OH(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_2]_2NH_2$ NH_4^* | 4 | 5 |
| | | | 4 | 15 |
| 15 | Disulfoacid of dimethyl chinacridone | $(C_4H_9)_3(CH_3)P$ NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 10 |
| 16 | Disulfoacid of thioindigo | $NH_2(CH_2CH_2NH)_4CH_2CH_2NH_3$ NH_4^* | 2 | 5 |
| | | | 2 | 15 |
| 17 | Mixture of disulfoacids of dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid + 3-chlorindanthrone-4,4'-disulfoacid | $(OHCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3NH$ NH_4^* | - | 5 |
| | | | - | 15 |
| 18 | Mixture of disulfoacids of dibenzimidazoles of naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid + 3-chlorindanthrone-4,4'-disulfoacid + mixture of dibenzimidazoles of perilene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid | $C_6H_5CH_2(CH_3)_3P$ NH_4^* | - | 5 |
| | | | - | 18 |

• Prototype

CLAIMS

1. An dichroic light polarizer, comprising a substrate and, applied thereon, one polarizing coating, characterized in comprising one or more polarizing coatings being the oriented molecularly-arranged layers of organic salts of dichroic dyes of the following general formula:

{**Chromogene**} - (**XO⁻M⁺**)_n, where Chromogene is a dye chromophore system;

X = CO, SO₂, OSO₂, OPO(O⁻M⁺);

M = RR'NH₂; RR'R''NH; RR'R''R[^]N; RR'R''[^]P, when

R, R', R'', R[^] = CH₃, ClC₂H₄., C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅CH₂,

substituted phenyl or heteroaryl;

YH-(CH₂-CH₂Y)_m-CH₂CH₂, Y = O, or NH, m=0-5;

N-alkylpyridinium cation, N-alkylquinolinium cation, N-alkylimidazolium cation, N-alkylthiazolinium cation, etc.;

n = 1-7;

or their mixtures capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.

2. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the dichroic anionic dye is selected from the series of dyes capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.
3. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the dichroic anionic dye is selected from the class of the direct dyes.
4. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the dichroic anionic dye is selected from active dyes.
5. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the dichroic anionic dye is selected from the class of acid dyes.
6. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the dichroic anionic dye is selected from the series of sulfonic acids of polycyclic dyes.
7. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that the polarising coating consists of several fragments of an unspecified shape that may differ in colour and the polarization vector direction.
8. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in comprising a number of applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several

fragments of an unspecified shape that may differ in colour and the polarization vector direction, and the colour and the polarization vector direction of the PC may not coincide.

9. The dichroic light polarizer as claimed in claim 8, characterized in that between the PC it further comprises layers of transparent colourless or dyed materials.
10. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and polarizing coating it further comprises an orienting layer that may be formed both of non-organic materials and on the basis of different polymers.
11. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that between the substrate and polarizing coating it further comprises a diffuse-reflection layer, which can simultaneously serve as a conductive layer.
12. The dichroic light polarizer as claimed in claim 1, characterized in that, as the substrate, it comprises a birefringent plate or film, and the polarizing coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.

References taken into account in drafting the application:

1. US patent 5,007,942, cl. G 02 B 5/30, publ. 1991
2. US patent 2,544,659, cl. 350-148, publ. March 11, 1951
3. JP patent 1-183602 (A), cl. G 02 B 5/30, G 02 B 1/08, publ. July 21, 1989
4. Application PCT WO 94/28073, cl. C 09 B 31/147, publ. December 08, 1994 -
Prototype
5. Application RF 95117403, cl. G 02 B 5/30; B.I. 26 (1997), p. 239
6. J. Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

ABSTRACT

A dichroic light polarizer

The invention relates to optics, particularly, to dichroic light polarizers (DLP), based on organic salts of dichroic anionic dyes.

The proposed DLP can be suitably used in manufacture of polarizing films and glass, including laminated films and glass for automotive industry, construction and architecture. Further, the claimed DLPs can be used in manufacture of liquid-crystal displays and indicators.

The goal of the invention is to provide an highly-efficient defectless DLP basing on homogenous polarizing coatings (PC) having the thickness variance not over 5%.

The distinguishing feature of the invention is the use, for forming a PC, of organic salts of dichroic anionic dyes, or their mixtures; and after application of solutions of said salts produced are defectless homogeneous PCs, whose thickness variance does not exceed 5%.

The claimed DLPs represent a substrate whereon applied is an oriented molecularly-arranged layer of organic salts of dichroic anionic dyes of the following general formula:

{Chromogene} - (XO⁻M⁺)_n, where Chromogene is a dye chromophore system; **X** = CO, SO₂, OSO₂, OPO(O⁻M⁺);

M = RR'NH₂; RR'R''NH; RR'R''R[^]N; RR'R''[^]P, when

R, R', R'', R[^] = CH₃, ClC₂H₄., C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅CH₂, substituted phenyl or heteroaryl;

YH-(CH₂-CH₂Y)_m-CH₂CH₂, Y = O, or NH, m=0-5;

N-alkylpyridinium cation, N-alkylquinolinium cation, N-alkylimidazolinium cation, N-alkylthiazolinium cation, etc.;

n = 1-7;

or their mixtures capable of forming a lyotropic liquid-crystal phase.

The dichroic anionic dye can be selected from the following series:

dyes capable of forming a stable lyotropic liquid-crystal phase;

direct, active, acid dyes;

sulfonic acids of polycyclic dyes.

A DPL can consist of several fragments of an unspecified shape that may differ in colour and the polarization vector direction.

A DPL can comprise a number of applied one upon another polarizing coatings, each consisting of several fragments of an unspecified shape that may differ in colour and the polarization vector direction, and the colour and the polarization vector direction of PC may not coincide.

A DPL can further comprise, between the substrate and polarizing coating, an orienting layer that may be formed both of non-organic materials and on the basis of different polymers.

A DLP can further comprise, between the substrate and polarizing coating, a diffuse-reflection layer, which can simultaneously serve as a conductive layer.

A DLP, as the substrate, can comprise a birefringent plate or film, and the polarising coating is formed at angle 45° with respect to the main optical axis of the substrate.